

9361

Bibl. Jap.

IV







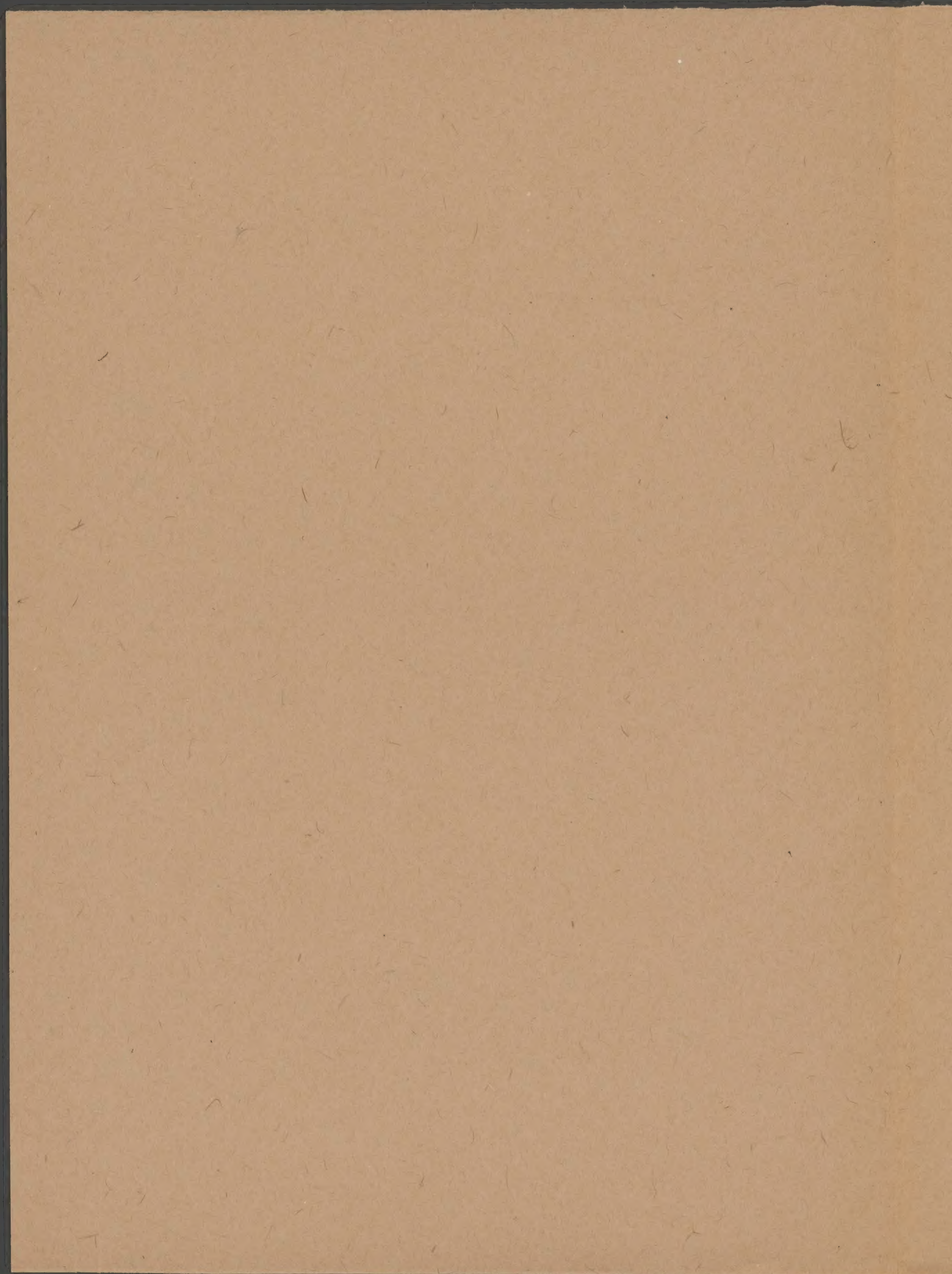
9361

IV

M. Smoluchowski

Zur Theorie . . .







126/53

Bibl. Jag.

No. 7315 Ann. d. Phys. 48  
s. 1098-1102

## Zur Theorie der Zustandsgleichungen.

Eing. 85. Nov.

von

M. v. Smoluchowski.

Krakau,

Hundertste 84

Unter obigem Titel hat R. D. Wagner in diesen Bänden eine Arbeit<sup>\*)</sup> veröffentlicht, deren Hauptzweck der Nachweis ist, dass Van der Waals, Boltzmann, Kuenen und alle anderen Autoren, welche die Wirkung der molekularen Anziehungskräfte durch Einführung eines inneren Druckes  $\frac{a}{v^2}$  ersetzt, in einem Irrtum befangen waren, indem sich bei korrekter Berechnung unter den Van der Waals'schen Voraussetzungenelmehr eine Zustandsgleichung von der Gestalt:

$$pv = RT e^{-\frac{pv}{RT}} \left[ 1 + \frac{b}{v} e^{-\frac{pv}{RT}} + \dots \right] \quad (1)$$

ergeht. Insbesondere richtet sich die Spitze jener Ausführungen gegen Boltzmann, welchen bei seinen Betrachtungen, die Ableitung der V. d. Waals'schen Gleichung in möglichst präziser Form zu geben, gewisse Fehler begangen haben soll.

Nun glaube ich, dass diese schweren Vorwürfe auf Missverständnissen zurückzuführen sind, und dass die herkömmliche Auffassung vollkommen zu Recht besteht. Gewiss, bei der Begründung jener Gleichung zu Tage tretende Schwierigkeiten verdienen aber vielleicht tatsächlich eine eingehendere Analyse, als meistens üblich ist, und deshalb scheint es mir nützlich, die Sachlage behufs Klarlegung der Einwände Wagner's in möglichst einfacher Weise kurz auseinanderzusetzen.

Um das Wesentliche hervorzuheben zu lassen, seien von vorn herein Punkt-moleküle angenommen, wodurch die Eigenvolum-Korrektur wegfällt. Als Druck des Gases ist nun nach Wagner die Oszillationsgröße anzusehen, welche die Molekularkräfte auf eine

\*) R. D. Wagner, Ann. d. Phys. 45, 1169, 1914.







unendlich dünne Wand übertragen, welche das Gas gegen den leeren Raum abgrenzt; somit ist in bekannter Weise der Druck:

$$p = \frac{n_w m c^2}{3} \quad \text{----- (2)}$$

wobei  $n_w$  die Molekülnzahl bedeutet, welche in der unmittelbar der Wand anliegenden Schichte pro Volumeneinheit enthalten ist. Letztere Molekülnzahl ist aber nicht mit der im Inneren des Gasraumes (Wagner's "Stoffkern") pro Volumeneinheit entfallenden Zahl  $n_0$  identisch, da die Gasmoleküle in der Grenzschichten mit Annäherung an die Wand abnimmt. Und zwar ist infolge des bekannten Boltzmann'schen  $e^{-2h\xi}$ -Satzes die Molekülnzahl in der Entfernung  $x$  von der Wand:

$$n(x) = n_0 e^{-2h \int_x^\infty F(\xi) d\xi} \quad \text{----- (3)}$$

wo  $F(\xi)$  die nach dem Gas-Innern gerichtete Resultante der Kohäsionskräfte bedeutet, welche auf ein im Abstande  $\xi$  von der Wand befindliches Molekül seitens der übrigen Gasmoleküle ausgeübt wird. Führt man für die zum Transport eines Moleküls vom Inneren an die Wand erforderliche Arbeit die Annahme ein:

$$\int_0^\infty F(\xi) d\xi = A$$

so geht also (2) mit Rücksicht auf <sup>(3) und</sup> die Relationen  $c^2 = 3RT$ ,  $2h = \frac{N}{RT}$  über in

$$p = \frac{RT}{v} e^{-\frac{N}{RT} A} \quad \text{----- (4)}$$

Somit ist also Wagner's Ableitung <sup>\*)</sup> ganz richtig, aber unbegründet ist dessen Ansatz, dass  $A$  bloß eine Funktion des  $\neq$  spezifischen Volumens  $v$  sei, da  $z^*$  die Kräfte  $F(\xi)$  im Allgemeinen von der Molekülverteilung in den Wandschichten, also der Veränderlichkeit der  $n(\xi)$  abhängen und letztere durch die in  $h$  enthaltene Temperatur mit bestimmt wird.

Betrachten wir diese Verteilung <sup>stärker</sup> näher. Durch Differentiation von <sup>(3)</sup> erhält man

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = -2h F(x) \quad \text{----- (5)}$$

was mit der aerostatischen Grundgleichung identisch ist. Man lässt sich  $F(x)$  in die Ausdrucks-  
kräfte zerlegen, welche das in  $x$  befindliche Molekül seitens der in verschiedenen Entfernungen  $\xi$   
von der Wand befindlichen Gasschichten (von der Dicke  $d\xi$ ) erfährt. Dieselben lassen sich in der  
Form  $n(\xi) \Psi(\xi-x) d\xi$  ausdrücken, wo die Funktion  $\Psi$  bloß von der Gestalt des Kraftgesetzes

\*) Unsere Berechnungsweise weicht etwas von jener Wagner's ab und schließt sich mehr an Boltzmann an. ~~Folgende~~  
~~bezieht sich auf die Molekülverteilung~~







abhängt; dieselbe ist notwendig eine unpaare Funktion und muss im Sinne der Boltzmann'schen Voraussetzungen als in einem relativ grossen Wirkungsbereich \*)  $|\xi - x| < p_2$  wenig verändertlich, aber für makroskopische Entfernungen als verschwindend klein von hoher Grössenordnung angenommen werden. Die Verteilung der Moleküle ist also durch die Differential-Integralgleichung bestimmt:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = 2h \int_0^\infty n(\xi) \Psi(\xi - x) d\xi \quad \text{--- (6)}$$

Ohne in eine genauere Analyse derselben einzugehen, kann man sie für unseren Zweck genügendes Resultat ableiten, indem man mit  $n$  multipliziert und noch  $dx$  zwischen den Grenzen Null und  $x$  integriert, wodurch sich ergibt:

$$\frac{n(x) - n_0}{n_0} = n(x) - n_0 = 2h \int_0^x \int_0^\infty n(x) n(\xi) \Psi(\xi - x) dx d\xi \quad \text{--- (7)}$$

Nun verschwindet aber offenbar die Resultierende der Kohäsionskräfte aller zwischen 0 und  $x$  gelegenen Moleküle infolge der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung:

$$\int_0^x \int_0^x n(x) n(\xi) \Psi(\xi - x) dx d\xi = 0$$

und es verbleibt:

$$n(x) - n_0 = 2h \int_x^\infty \int_x^\infty n(x) n(\xi) \Psi(\xi - x) dx d\xi \quad \text{--- (8)}$$

Verlegt man jetzt den Punkt  $x$  ins Innere des ~~Gas~~ Gases, wo die gleichförmige Dichte  $n_0$  herrscht, so wird

$$\frac{n(x) - n_0}{n_0} = n_0 - 2h n_0^2 \alpha,$$

~~folgt~~ in dem das Doppelintegral

$$\int_0^x \int_x^\infty \Psi(\xi - x) dx d\xi = \alpha \quad \text{(9)}$$

gesetzt wird, was in (2) eingesetzt, unter Benützung der Abkürzung  $\frac{a}{m^2} = \alpha$  die übliche Formel ergibt:

$$p + \frac{a}{v^2} = 2 \frac{nT}{v} \quad \text{--- (10)}$$

Dieselbe bleibt also im Gegensatz zu Wagner's Behauptung auch in der strengen Theorie gelte, welche der Veränderlichkeit der Dichte in den Grenzscheiden Rechnung trägt. Da dieselbe mit (4) nicht in Widerspruch stehen kann, lässt sich nun umgekehrt für die Arbeit  $A$  die Beziehung ableiten:

$$A = - \frac{RT}{v} \log \left( 1 - \frac{a}{v^2 T} \right) \quad \text{--- (11)}$$

\*) Boltzmann verlangt bekanntlich, dass der Bereich  $p_2$  gross sei im Verhältnis zum mittleren Molekularabstand. Ein noch etwas weiter gehende Bedingung erhält man, wenn die zufälligen ~~Dichteschwankungen~~ Dichte-Schwankungen des Gases berücksichtigt werden. Vgl. Dr. J. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, 626, 1904.







Die Richtigkeit der Gleichung <sup>(10)</sup> lässt sich übrigens in ganz einfacher Weise auch folgendermaßen beweisen. Im Gleichgewichtszustand muss die seitens eines Gases von bestimmter Dichte auf die Flächeninhalt der umgebenden Wände ausgeübte Kraft aus thermodynamischen Gründen unabhängig sein von der Art der letzteren, wie auch Wagner am Schluss seiner Arbeit ausführt. Denken wir uns also eine Wand von erheblicher Dicke und von genau derselben Dichte und Molekularkraft, wie jene des Gases, so dass ~~die~~ die Wand in Bezug auf die von ihr ausgeübten Ausdehnungskräfte durch jenes Gas ersetzbar sei.

Dann bleibt die Gasdichte in den Wandschichten gleich jener im Innern; also steht die Wand unter der Wirkung der Stosskräfte:  $\frac{nm}{3}c^2$  und der entgegen gesetzten, vom Gase ausgehenden Kohäsionskräfte, deren Resultante offenbar dem Quadrat der Dichte proportional ist, sonst aber nur von der Form des Kraftgesetzes abhängt (entsprechend dem Doppelintegral in (9)). Dies ergibt sofort die Formel (10).

Doltmann setzt sich allerdings über die Schwierigkeiten, welche die Behandlung der Grenzschichten mit sich bringt, kurz hinweg, doch scheint mir seine, auf der Erweiterung des Virials beruhende Ableitung<sup>\*)</sup>, im Gegensatz zu Wagner's Ansicht, ebenfalls ganz einwandfrei zu sein. Wird nämlich das Virial in der Form  $\sum (xX + yY + zZ)$  angewandt, so ~~gibt~~ gibt allerdings das Innere des Gases (der Stoffkern) keinen Beitrag zu diesem Ausdruck, und es bleiben als ausschlaggebend gerade nur die durch veränderliche Dichte charakterisierten Wandschichten übrig.

Verwendet man denselben dagegen in der Form  $\sum r f(r)$ , so summieren sich die betreffenden ~~Teil~~ Beiträge der Moleküle des Stoffkernes, mit die Wandschichten kommen als verschwindend dünn gar nicht in Betracht — das ist eben der ganze Vorteil dieser von Doltmann angenommenen Berechnungsmethode. <sup>(bei der üblichen Methode der Summierung)</sup> Es sind nämlich ~~zwei~~ zwei Formen für ein von inneren Kräften beeinflusstes endliches System <sup>zwar</sup> (im Ganzen äquivalent, nicht aber für willkürlich abgegrenzte Teile desselben. Wagner ist somit in diesem Fortum befangen, wenn er meint, dass  $\sum r f(r)$  für das Gas-Innere verschwinde, und damit entfällt auch sein gegen Lutherland's und Bakker's Ableitung vorgebrachter Einwand.

<sup>\*)</sup> L. Doltmann, Gastheorie 2, S. 152. (1898).



The first thing I noticed when I stepped out of the car was the cool morning breeze. It felt like a warm blanket after a long drive. The sun was just rising, painting the sky in soft shades of orange and pink. I took a deep breath, savoring the fresh air. The road ahead was clear, leading me towards the horizon. I felt a sense of freedom and adventure, knowing that whatever lay ahead, I was ready to face it. The journey was just beginning, and I was excited to see what the day would bring.

As I drove, I noticed the landscape changing. The fields were lush and green, with small flowers starting to bloom. The trees were tall and leafy, providing a canopy of shade. I saw a few small villages with red-roofed houses and a church spire. The people were friendly and welcoming, smiling at me as I passed. I felt like I was part of something special, a journey that was both ordinary and extraordinary. The road was smooth and well-maintained, with clear markings and a steady pace. I felt safe and secure, knowing that I was in good luck.

The day was perfect, with a mix of sun and clouds. The temperature was just what I needed, not too hot and not too cold. I felt like I was in the right place at the right time. The journey was a gift, a chance to see the world from a new perspective. I was grateful for the experience and the people I met along the way. The road was my friend, guiding me through the unknown. I felt like I was on a path that was leading me to something great. The journey was a beautiful surprise, and I was excited to see what the day would bring.

As the sun set, the sky turned a deep red, and the stars began to appear. I felt like I was in a magical world, a place where anything was possible. The journey was a dream come true, and I was grateful for the experience. The road was my friend, guiding me through the unknown. I felt like I was on a path that was leading me to something great. The journey was a beautiful surprise, and I was excited to see what the day would bring.



5

Das Gesagte dürfte zur Klarstellung der Sache genügen. Die meisten Physiker, welche mit Van der Waals' Abhandlung den von diesem Forscher eingeschlagenen Gedankengang sehr angeeignet haben, sind dabei meistens mehr einem intuitiven physikalischen Gefühl als ganz exakter mathematischer Überlegung gefolgt. Wir können mit Bestimmtheit konstatieren, dass wir von jener Intuition nicht irreführt worden sind.

Krakau, 15. November 1915.

---

Audienz des Verfassers: Prof. M. v. Smoluchowski

Krakau, Studencka 27



18 111







241  
Him  
m



7 12

(2)

2)  $\sigma$  nun  $F \cdot \xi$  <sup>spezifische</sup> ~~Druckung~~ <sup>die (nach dem Gesetze berechnet)</sup> ~~bedeutet sich~~ <sup>Resultante der Kohäsionskräfte bedeutet, weil die</sup>  
auf ein im Abstand  $\xi$  von der Wand befindliches Molekül seitens der übrigen <sup>Sosmoleküle</sup> ~~ausgeübt wird~~. ~~Wird also~~  
die Abkürzung eingeführt:  $\sigma$  für die zum Transport eines Molekül von der Wand des ~~Flüssigkeits~~ <sup>Flüssigkeit</sup> nach innen auch die Wand

es gilt also (1) ~~also in~~ (mit Rücksicht auf die Werte  $c^2 = 3RT$ ,  $2h = \frac{h}{4T}$ ) also in

$$I = \frac{A}{\cancel{v}} \frac{RT}{v} e^{-2LA} = \frac{RT}{v} e^{-\frac{N}{RT} A}$$

Wird eine Funktion des spezifischen Fohrns sei, da  $\rho$  die ~~Ähnlichkeit~~ Kräfte  $F(\xi)$  in Abhängigkeit von  $\xi$  in der Wandstärke, ~~also~~ also die Veränderlichkeit der  $\rho(\xi)$  der Verteilung ~~des~~ ~~abhängig~~ ~~von~~ ~~den~~ ~~Wand~~ ~~stärken~~ ~~W.~~ und diese nach der in  $h$  enthaltenen Temperatur mit bestimmt wird.

Betrachten wir diese Verteilung etwas näher. Durch Differentiation von (2) erhält man

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = 2L \cdot I(x)$$

[illegible]

Zeitgleichung bestimmt:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = 2h \int_0^\infty n(\xi) \Psi(\xi-x) d\xi$$

Ohne in eine genauere Analyse des Oben einzugehen, <sup>kann man</sup> ~~hierin~~ ~~folgt~~ in für unsere Zwecke genügend  
Resultat ableiten, indem ~~man~~ <sup>man</sup> mit  $x$  multipliziert und nach  $dx$  zwischen den Grenzen Null und  $x$  integriert,  
wobei ~~man erhält~~ <sup>erhält</sup>:

$$n(x) - n_w = 2k \int_0^{x_0} n(x) n(\xi) \mathbb{I}_{(\xi-x)} dx d\xi$$

2. Wird nun der Punkt  $x$  ins Innere des Sees verlegt, so die gleichförmige Verteilung, so



(2-11)







7

2

3

4

5

6

7

8

9



Wird nämlich das Virial in der Form  $\sum (xX + yY + zZ)$  angewandt, so <sup>sieht</sup> ~~steht~~ <sup>es</sup> ~~ist~~ <sup>aber</sup> für diesen Ausdruck ~~allerdings~~ das Innere des Gases (der Stoffkern, <sup>keinen Beitrag</sup> ~~machend~~ mit es bleiben gerade nur die ~~Wand~~ <sup>Wandkräfte</sup> als ausschlaggebend übrig.

durch Veränderlichkeit der Dichte charakterisieren

Verwendet man dasselbe dagegen in der Form  $\sum r f(r)$ , so summieren sich die <sup>beidseitigen Beiträge</sup> ~~Beiträge~~ der Teilchen des Stoffkerns und die <sup>kommen</sup> ~~Wand~~ <sup>Wandkräfte</sup> ~~als verschwindend klein~~ <sup>für nicht in Betracht</sup> — das ist eben der ganze <sup>hier von</sup> ~~Vorteil~~ <sup>angenommener Berechnungsmethode.</sup> ~~von Thomson aus~~ <sup>Es sind aber jene zwei</sup> Formen im Gassen für ein <sup>stetiges</sup> ~~in der Natur~~ <sup>beständiges</sup> System äquivalent, nicht aber für willkürlich abgegrenzte Teile des Gases. Ebenso ~~unvollständig~~ <sup>unvollständig</sup> ist somit auch die von Tolman gegen Tait'sche und Danks's Ableitung vorgeschriebene Vorgehensweise, ~~welcher auf~~

Vorher ist somit in einem Intervall befangen wenn es meint, dass  $\sum r f(r)$  für das Gas Innere verschwindet und damit erfüllt auch ~~das~~ sein

Das Gesagte dürfte zur Klarstellung der Sache genügen. Von auswärts <sup>hat</sup> ~~ist~~ <sup>es</sup> ~~unmöglich~~ <sup>gefragt</sup> sind Physiker, welche mit ~~Abhandlung~~ <sup>Abhandlung</sup> ~~daß~~ <sup>daß</sup> ~~von diesem Forscher~~ <sup>von diesem Forscher</sup> ~~gesetzten~~ <sup>gesetzten</sup> ~~Entwicklungen~~ <sup>Entwicklungen</sup> ~~mit~~ <sup>mit</sup> ~~angewandt~~ <sup>angewandt</sup> ~~haben~~ <sup>haben</sup> sind <sup>nicht</sup> ~~es~~ <sup>ist</sup> ~~jedoch~~ <sup>jedoch</sup> ~~mehr~~ <sup>mehr</sup> ~~einen~~ <sup>einen</sup> ~~intuitiven~~ <sup>intuitiven</sup> ~~physikalischen~~ <sup>physikalischen</sup> ~~Empfind~~ <sup>Empfind</sup> ~~als~~ <sup>als</sup> ~~ganz~~ <sup>ganz</sup> ~~exakter~~ <sup>exakter</sup> ~~mathematischer~~ <sup>mathematischer</sup> ~~Überlegung~~ <sup>Überlegung</sup> gefügt. Wie können wir <sup>ohne</sup> ~~mit~~ <sup>physik. Intuitionen</sup> ~~Verhütung~~ <sup>Verhütung</sup> ~~vorstellen~~ <sup>vorstellen</sup>, dass <sup>von</sup> ~~junger~~ <sup>junger</sup> ~~Intuition~~ <sup>Intuition</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~nicht~~ <sup>nicht</sup> ~~vergleicht~~ <sup>vergleicht</sup> ~~mit~~ <sup>mit</sup> ~~den~~ <sup>den</sup> ~~vorhandenen~~ <sup>vorhandenen</sup> sind.



